

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ ИЗ СПОДУМЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Королькова И.В.¹, Жилин К.П.¹, Кондрасенко А.А.^{1,2}

¹Акционерное общество «Химико-металлургический завод», г. Красноярск, Россия

²Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

korolkova@khmz.ru

В настоящее время литий является одним из самых востребованных в мире металлов, и это в первую очередь связано с «зеленой энергетикой», поскольку наиболее быстро растущая область его применения - это литийсодержащие аккумуляторы, хотя у данного металла имеется и множество других областей применения [1-4].

Главными источниками лития являются гранитные пегматиты, содержащие литиевые минералы (сподумен, лепидолит, петалит и др.), рассолы (салары) и гидроминеральное сырье [5-7]. Россия обладает значительными запасами лития и по их количеству занимает одно из ведущих мест в мире. Однако более 70 % ее балансовых запасов лития связаны с минеральным сырьем. Главным литийсодержащим минералом является сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ [7-9].

Следует отметить, что все минералы, содержащие литий, характеризуются низким содержанием ценного компонента (0,25-3,0 %; чаще 1,0-1,5 %), что вызывает необходимость предварительного обогащения литиевого сырья. В результате получают концентраты минералов лития, в которых содержание ценного компонента в несколько раз больше, чем в чистом минерале. Для извлечения лития из концентратов может быть использовано большое число

известных способов: серно-кислотных, известковых, сульфатных и др. [4,10]

Одним из альтернативных методов извлечения ценного компонента из минерального сырья является метод автоклавного выщелачивания, позволяющий извлекать литий в виде гидроксида [12-13]. Данный метод характеризуется достаточной простотой, а также значительно меньшим количеством стадий производства, в сравнении с сернокислотным методом.

Целью данных исследований являлось проведение тестовых испытаний по автоклавному выщелачиванию сподуменного концентрата Завитинского месторождения с содержанием лития 1,42 % (или 3,0 % в пересчете на Li_2O).

Перед проведением работ по вскрытию образцы сподуменного концентрата обжигались в муфельной печи при температуре 1100 °С в течение 1 часа. Данный процесс необходим для перехода α -сподумена в β -модификацию, из которой ценный компонент легче извлекается [4, 10]. Обожженный концентрат затем измельчался на планетарной мельнице Fritsch Pulverisette до 1 мкм.

Автоклавное выщелачивание проводили в настольном миниреакторе серии 5500 фирмы Parr (США), который представляет собой автоклав, емкостью

300 мл, с металлической лопастной мешалкой, с датчиком температуры и манометром, для фиксации давления внутри реактора.

Испытания проводили следующим образом: в автоклав помещались навеска обожженного сподуменового концентрата и выщелачивающий раствор. Отсчет времени реакции начинался после достижения необходимых температуры и давления. Полученная реакционная смесь представляла собой густую массу, которую подвергали фильтрации. В полученном фильтрате определение содержания лития выполняли на следующих спектрометрах: атомно-абсорбционном ICE 3300 (США) и эмиссионном с индуктивно-связанной плазмой ICAP 7400 Duo (США).

В качестве выщелачивающих реагентов использовали содо-щелочной раствор, известь и гидроксид натрия:

Автоклавное извлечение содо-щелочным раствором

Для проведения исследований использовали раствор объемом 100 мл, приготовленный путем совместного растворения гидроксида натрия и карбоната натрия (масса Na_2CO_3 составляла 10 г, NaOH – 21 г, с содержанием $\text{Na}_2\text{O} = 220$ г/л). Навеска обожженного сподуменового концентрата составляла 10 г. Выщелачивание выполняли при температуре 220 °С (давление составляло 20 атм.) с интенсивностью перемешивания 350 об/мин в течение 4 часов. Условия проведения испытаний аналогичны приведенным в статье [11]. Достигнутая степень извлечения составляет 20 %. На основании данного факта был сделан вывод о неэффективности данного способа выщелачивания.

Таблица 1 – Результаты выщелачивания сподуменового концентрата известью

| № п/н | Время, ч | Температура, °С | Масса руды, г | Масса извести, г | Соотношение сподуменовой концентрат: известь | Соотношение Ж:Т | Степень извлечения Li из руды, % |
|-------|----------|-----------------|---------------|------------------|--|-----------------|----------------------------------|
| 1 | 4 | 220 | 10 | 12 | 1,0 : 1,20 | 5:1 | 75 |
| 2 | 4 | 220 | 10 | 10 | 1,0 : 1,00 | 5:1 | 84 |
| 3 | 4 | 220 | 10 | 8 | 1,0 : 0,80 | 5:1 | 42 |
| 4 | 4 | 220 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 4:1 | 34 |
| 5 | 4 | 220 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 4:1 | 58 |
| 6 | 4 | 220 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 4:1 | 51 |
| 7 | 6 | 230 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 4:1 | 39 |
| 8 | 6 | 230 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 4:1 | 36 |

Таблица 2 – Результаты выщелачивания сподуменового концентрата известью раствором гидроксида натрия

| № п/п | Время, ч | Масса руды, г | Масса извести, г | Соотношение сподуменовой концентрат: известь | Концентрация раствора NaOH, г/л | Объем раствора NaOH, л | Степень извлечения Li из руды, % |
|-------|----------|---------------|------------------|--|---------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| 1 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 50 | 0,14 | 32,5 |
| 2 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 100 | 0,14 | 76,3 |
| 3 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 150 | 0,14 | 85,4 |
| 4 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 80 | 0,15 | 35,1 |
| 5 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 100 | 0,15 | 91,7 |
| 6 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 120 | 0,15 | 93,0 |
| 7 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 80 | 0,16 | 38,0 |
| 8 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 100 | 0,16 | 92,1 |
| 9 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 120 | 0,16 | 96,4 |
| 10 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 150 | 0,16 | 97,6 |

Автоклавное извлечение известью

Для проведения испытаний использовалась порошкообразная известь производства АО «ХМЗ» с активностью не менее 90 %. В автоклав помещалась навеска обожженного сподуменового концентрата, массой 10 г, добавлялась навеска извести (12, 10 и 8 г), после чего приливалась дистиллированная вода объемом 100 мл (Т:Ж = 1:5). Условия проведения эксперимента аналогичны описанным выше. Результаты испытаний автоклавного выщелачивания известью приведены в Таблице 1 (п/н 1-3).

На основании приведенных выше данных, можно сделать вывод, что автоклавное выщелачивание сподуменового концентрата эффективнее проводить с использованием извести. Степень извлечения достигает более 80 % при массовом соотношении концентрат : известь = 1:1. Однако, полученные в результате испытаний растворы гидроксида лития имеют низкую концентрацию (менее 10 г/л). При уменьшении соотношения Ж:Т до 4, степень извлечения лития снижается до 57 % и меньше, а увеличение температуры и времени процесса не оказывают существенного влияния на степень извлечения (Таблица 1).

Автоклавное извлечение раствором гидроксида натрия

Выполнение автоклавного выщелачивания в присутствии раствора гидроксида натрия, проводили в аналогичных ранее описанным условиях (Ж:Т = 4:1, температура – 220 °С, время реакции 4 часа). В реактор добавляли раствор гидроксида натрия различной концентрации. Результаты экспериментов приведены в Таблице 2.

Как видно из представленных выше данных выполнение выщелачивания обожженного сподуменового концентрата известью в присутствии раствора гидроксида натрия наиболее эффективно. Степень извлечения лития достигает более 90 %.

В результате проведенных экспериментальных работ установлено, что вскрытие сподуменового концентрата методом автоклавного выщелачивания возможно. Наиболее перспективным для проведения дальнейших исследований является проведение процесса в присутствии раствора гидроксида натрия. Максимальное извлечение лития из обожженного сподуменового концентрата происходит при извлечении раствором гидроксида натрия с концентрацией не менее 100 г/л.

Список литературы

- 1 Усова Т.Ю., Михеева Е.Д. Минеральные ресурсы России. 2018. № 1. С. 73-79.
- 2 Пат. 2741723 РФ, МКИ C01D 15/00, C22B 26/12, C25C 3/02. Способ получения металлического лития и установка для его осуществления.
- 3 Пат. 2034909 РФ, МПК C10M 169/04, C10M 105/34, C10M 117/02, C10M 117/04, C10M 137/10, C10M 159/18, C10N 30/06. Пластичная смазка.
- 4 Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др. Литий, его химия и технологии. М.: Атомиздат, 1960. 199 с.
- 5 Владимиров А. Г., Ляхов Н. З., Загорский В. Е. и др. Литиевые месторождения сподуменовых пегматитов Сибири. Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 1.С.3-20.
- 6 Коцупало Н. П., Рябцев А. Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: Изд-во "ГЕО", 2008. 290 с.
- 7 Т. С. Юсупов, В. П. Исупов, А. Г. Владимиров и др. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2014. № 6, С. 144-150.
- 8 Курков А.В., Ануфриева С.И., Лихникевич Е.Г., Рогожин А.А. Разведка и охрана недр. 2018. № 9. С. 44-52
- 9 Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М. Индустриальная экономика. 2022. Т. 1. № 2. С. 57-68
- 10 Плющев В.Е., Степин Б.А. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970.174 с.
- 11 Chen Y. и др. Hydrometallurgy. 2011. Т. 109. № 1–2. С. 43–46.
- 12 Kuang G. и др. AMR. 2012. Т. 524–527. С. 2011–2016.

Lithium extraction from spodumene concentrate by hydrothermal leaching

Korolkova I.V.¹, Zhilin K.P.¹, Kondrasenko A.A.^{1,2}

¹Joint Stock Company «Chemical Metallurgical Plant», Krasnoyarsk, Russia

²Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

korolkova@khmz.ru

Since «green energy» trends become priority active development of lithium batteries is stimulated. This and other areas of lithium application justify its high demand in the world [1-4].

Hardrock pegmatites (spodumene, lepidolite, petalite etc.), salar brines and underground waters are the main sources of lithium [5-7]. Russian Federation holds one of the leading places having considerable lithium reserves. However, over 70 % of the reserves are associated with mineral resources. Among these resources spodumene $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ is the most abundant lithium mineral [7-9].

It worth noting that all lithium minerals are characterized with low target element content (0.25-3.0 %, 1.0-1.5 % in average). This causes the need of raw materials beneficiation to produce ore concentrates with lithium content several times greater. Lithium can be extracted from mineral concentrates by several ways: sulfuric acid leaching process, lime or sulfates sintering etc. [4,10]

Hydrothermal leaching is one of the alternative methods to extract lithium in the form of hydroxide [12-13]. This method is relatively simple and has fewer stages compared to sulfuric acid extraction process.

Our research is focused on trial autoclave leaching of spodumene concentrate from Zavita deposits (1.42% lithium or 3.0% Li_2O).

All samples were calcined in the muffle furnace at 1100 °C within 1 hour before

hydrothermal treatment. This stage was crucial for a-spodumene transformation into b-form from which lithium is much easier extracted [4, 10]. Calcined concentrate was ground to -1 mm by ball milling (Fritsch Pulverisette).

Parr 5500 minireactor (USA) with 300 mL volume, equipped with mechanical stirrer, pressure gauge and thermosensor was used for autoclave leaching.

All trial runs were done according to the same procedure: weighted concentrate was placed into autoclave filled with leaching solution. Reaction time countdown started at the moment of temperature and pressure rise to the target values. Produced thick reaction mixtures was filtered and screened for lithium content using atomic absorption (ICE 3300, USA) and atomic emission with inductively coupled plasma (ICAP 7400 Duo, USA) spectrometers.

Caustic soda and soda ash, lime and lime-caustic soda mixtures were used as the leaching solutions.

Hydrothermal treatment by caustic soda and soda ash 100 mL of Leaching solution prepared from soda ash and caustic soda (Na_2CO_3 10 g, NaOH – 21 g, total $\text{Na}_2\text{O} = 220$ g/L) and 10 g of spodumene concentrate were placed into reactor. Leaching proceeded at 220 °C and 20 bar pressure with agitation at 350 rpm during 4 hours. These conditions were similar to the published by previous researchers [11]. Achieved 20 % extraction rate demonstrate low efficiency of this leaching method.

Table 1 – Aggregated data for hydrothermal lime leaching experiments

| Run | Experiment time, hrs | Temperature, °C | Concentrate mass, g | Lime mass, g | Concentrate to lime mass ratio | Liquid to solid ratio | Li extraction rate, % |
|-----|----------------------|-----------------|---------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | 4 | 220 | 10 | 12 | 1,0 : 1,20 | 5:1 | 75 |
| 2 | 4 | 220 | 10 | 10 | 1,0 : 1,00 | 5:1 | 84 |
| 3 | 4 | 220 | 10 | 8 | 1,0 : 0,80 | 5:1 | 42 |
| 4 | 4 | 220 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 4:1 | 34 |
| 5 | 4 | 220 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 4:1 | 58 |
| 6 | 4 | 220 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 4:1 | 51 |
| 7 | 6 | 230 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 4:1 | 39 |
| 8 | 6 | 230 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 4:1 | 36 |

Table 2 – Aggregated data for hydrothermal caustic soda-lime mixture leaching experiments

| Run | Experiment time, hrs | Concentrate mass, g | Lime mass, g | Concentrate to lime mass ratio | NaOH concentration, g/L | NaOH solution volume, L | Li extraction rate, % |
|-----|----------------------|---------------------|--------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 50 | 0,14 | 32,5 |
| 2 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 100 | 0,14 | 76,3 |
| 3 | 4 | 20 | 15 | 1,0 : 0,75 | 150 | 0,14 | 85,4 |
| 4 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 80 | 0,15 | 35,1 |
| 5 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 100 | 0,15 | 91,7 |
| 6 | 4 | 20 | 17 | 1,0 : 0,85 | 120 | 0,15 | 93,0 |
| 7 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 80 | 0,16 | 38,0 |
| 8 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 100 | 0,16 | 92,1 |
| 9 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 120 | 0,16 | 96,4 |
| 10 | 4 | 20 | 20 | 1,0 : 1,0 | 150 | 0,16 | 97,6 |

Hydrothermal treatment by lime slurry

Ground quicklime (JSC «CMP», 90 % activity) was used in tests. 10 Grams of calcined spodumene concentrate was placed into reactor along with varied quicklime weights (12, 10, and 8 g), 100 mL distilled water was added to achieve liquid to solid ratio 5:1. Other reaction conditions are identical to previous experiments. Results of leaching experiments are provided in Table 1 (runs 1-3).

According to the experiment results it is evident, that hydrothermal leaching with lime slurry is effective. Typical extraction rates are greater than 80 % at concentrate : lime ratio = 1:1. Lithium hydroxide solutions acquired after this treatment have low concentrations (less than 10 g/L). Runs with liquid to solid ratio to 4 had extraction rates lowered to 57 % and less without detectable effects of raised temperature or experiment time (Table 1).

Hydrothermal treatment with caustic soda

Autoclave leaching with sodium hydroxide was studied at conditions similar to previous leaching experiments (L:S = 4:1, temperature – 220 °C, reaction time 4 hours). Leaching reactor was filled with varied sodium hydroxide content. Experiments data provided in Table 2.

It can be deduced from these results that treatment of calcined spodumene concentrate with mixtures of caustic soda and lime is the most efficient approach with extraction rate exceeding 90 %.

It was shown in the set of trial experiments that spodumene concentrate can be effectively leached by alkaline hydrothermal treatment. The process utilizing sodium hydroxide remains the most perspective one. Maximum achieved lithium extraction rates were met at NaOH concentrations not less than 100 g/L.

References

- 1 Usova T. Yu., Miheeva E. D., Mineral resources in Russia 2018. (1). pp. 73-79. (In Russ.)
- 2 Pat. RU 2741723 C2, 2021. (In Russ.).
- 3 Pat. RU 2034909 C1, 1996. (In Russ.).
- 4 Ostroushko Yu. I., Buchikhin P. I., Alekseeva V. V., Naboyshchikova T. F., Kovda G. A., Shelkova S. A., Alekseeva R. N., Makovetskaya M. A., Lithium, Its Chemistry and Technologies, Atomizdat, Moscow, 1960. P. 157–164. (In Russ.).
- 5 Vladimirov A. G., Lyakhov N. Z., Zagorskiy V. E. Lithium deposits of spodumene pegmatites in Siberia. Chemistry for Sustainable Development. 2012. V.20. (1), pp.3-20. (In Russ.)
- 6 Kotsupalo N. P., Ryabtsev A. D. Chemistry and technology of lithium compounds production from lithium-rich hydromineral sources. Novosibirsk: GEO, 2008, P.290. (In Russ.).
- 7 Usupov T. S., Isupov V. P., Vladimirov A. G. Et al. Physico-technical problems in valuable minerals processing. 2014, (6), P. 144-150. (In Russ.)
- 8 Kurkov A. V., Anufrieva S. I., Lihnikovich E. G., Rogozhin A. A., Exploration and preserving of mineral resources. 2018, (9), P.44-52. (In Russ.)
- 9 Sarkarov R. A., Belan S. I., Gyseinov N. M., Industry economics, 2022, V.1(2), P. 57-68. (In Russ.)
- 10 Plushchev V. E., Stepin B. A., Chemistry and Technology of Lithium, Rubidium and Caesium Compounds, Khimiya, Moscow, 1970. P. 226–276. (In Russ.).
- 11 Chen Y. et al Hydrometallurgy. 2011. V. 109(1–2) pp. 43–46.
- 12 Kuang G. et al AMR. 2012. V. 524–527. pp. 2011–2016.